

JP10281988

Publication Title:

Analysis method for gases and apparatus therefor

Abstract:

PCT No. PCT/JP98/01608 Sec. 371 Date Dec. 7, 1998 Sec. 102(e) Date Dec. 7, 1998 PCT Filed Apr. 8, 1998 PCT Pub. No. WO98/45686 PCT Pub. Date Oct. 15, 1998A method for analyzing an impurity in a gas including the steps of: introducing a gas with an impurity into a first cell; introducing a gas with no impurity into a second cell; maintaining identical pressures in the first and second cells; irradiating a light from a light irradiating source; varying the frequency of the light over a frequency spectrum including an absorption frequency of the impurity; splitting the light by a splitting device in order to pass a first beam through the first cell and to pass a second beam through the second cell; measuring the intensity of the light passing through the first cell over the frequency spectrum with a first measuring device and the intensity of the light passing through the second cell over the frequency spectrum with a second measuring device; and determining an absorption spectrum of the impurity in the gas based on the difference between data measured with the first measuring device and data from measured with the second measuring device.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-281988

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 N 21/39

識別記号

F I

G 0 1 N 21/39

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-91158

(22) 出願日 平成9年(1997)4月9日

(71) 出願人 000231235

日本酸素株式会社

東京都港区西新橋1丁目16番7号

(72) 発明者 呉 尚謙

東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72) 発明者 森下 淳一

東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72) 発明者 石原 良夫

東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

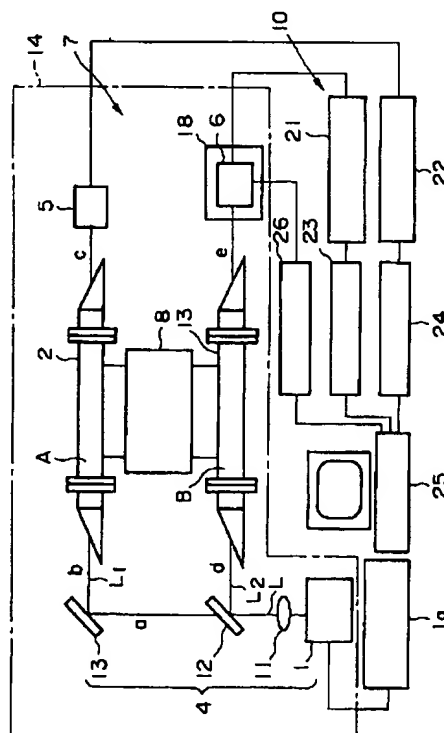
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス分析方法及びガス分析装置

(57) 【要約】

【課題】 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析するための方法と装置の提供。

【解決手段】 測定用レーザ光源1と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れるサンプルセル2と、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れるキャンセル用セル3と、光源からのレーザ光を第1のレーザ光と第2のレーザ光とに分岐し、該第1のレーザ光を前記サンプルセルに入射するとともに、第2のレーザ光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段4と、各セルから出射した光の強度を測定する第1、第2の検出器5、6とを備えた光学系と；サンプルセル内に被測定ガスを供給するガス供給手段と；第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたガス分光分析装置、およびそれを用いたガス分析方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 測定用レーザ光を第1のレーザ光と第2のレーザ光とに分岐し、第1のレーザ光を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れたサンプルセルを通しその光強度を測定する第1の光路と、第2のレーザ光を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れたキャンセル用セルを通しその光強度を測定する第2の光路とにそれぞれ入射し、

第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定するガス分析方法であって、

前記第1の光路と第2の光路の光路長を同一にし、かつ前記サンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にしながら測定を行うことを特徴とするガス分析方法。

【請求項2】 前記第1の光路と第2の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセル用セルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることを特徴とする請求項1記載のガス分析方法。

【請求項3】 各測定波長毎に、前記第1の光路と第2の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の光路側の測定結果に、第1、第2の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことを特徴とする請求項1または2記載のガス分析方法。

【請求項4】 光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載のガス分析方法。

【請求項5】 測定用レーザ光源と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れるサンプルセルと、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れるキャンセル用セルと、該光源からのレーザ光を第1のレーザ光と第2のレーザ光とに分岐し、該第1のレーザ光を前記サンプルセルに入射するとともに、第2のレーザ光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段と、サンプルセルから出射した光の強度を測定する第1の検出器と、キャンセル用セルから出射した光の強度を測定する第2の検出器とを備え、光分岐手段のレーザ光分岐位置からサンプルセルを経て第1の検出器までの第1の光路と、該レーザ光分岐位置からキャンセル用セルを経て第2の検出器までの第2の光路との光路長を同一とした光学系と、

前記サンプルセル内に主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを供給するとともに、サンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にするガス均圧供給手段と、

前記第1の検出器と第2の検出器から出力された測定結果を入力し、第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたガス

分析装置。

【請求項6】 前記サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第1の検出器と第2の検出器の受光特性を同じとして構成したことを特徴とする請求項5記載のガス分析装置。

【請求項7】 前記処理手段が、各測定波長毎に、前記第1の検出器と第2の検出器からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器の測定結果に、第1、第2のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有していることを特徴とする請求項5または6記載のガス分析装置。

【請求項8】 光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段を設けたことを特徴とする請求項5から7のいずれか1項記載のガス分析装置。

【請求項9】 前記第1の光路と第2の光路との光路長が同一になるように、第2の検出器またはキャンセル用セルと第2の検出器、或いは第1の検出器またはサンプルセルと第1の検出器の距離を移動可能としたことを特徴とする請求項5から8のいずれか1項記載のガス分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体レーザを光源とする吸収分光方式の微量ガス不純物分析方法に関し、更に詳しくはアンモニアガス、シランガスなど近赤外波長域に干渉吸収がある被測定ガス種の干渉吸収の影響を除去し、これらのガス中の微量水分などの不純物濃度を高感度、高精度、リアルタイムで分析するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体レーザを光源とする吸収分光分析方法は従来より各種の方法が提案されている。これら従来技術の共通した特徴として、使用される光源の波長域において、被測定ガスが透明であることと、被測定不純物分子の吸収によって光パワーが減衰されることである。すなわち、これらの方法は、同一波長における二種類のガス（被測定ガスと被測定不純物ガス）の吸収の差を利用して不純物の定量分析を行うものであり、従って被測定ガスの透明性が測定の実条件となる。しかしながら、近赤外波長域においては多くのガス種の分子が倍音吸収バンド及び結合音吸収バンドを持つ。同一波長域において被測定ガスも被測定不純物も吸収がある場合、特に被測定ガスの吸光度が被測定不純物の吸光度より大きくなると、このような被測定ガスの干渉吸収に邪魔されて、従来の測定方法では高感度、高精度の測定は不可能である。また、測定感度を高めるために、光源からのノイズを如何に低減するかは重要な課題である。ノイズ

を低減するためにデュアルビーム測定法が使用されている。従来の測定方法ではノイズだけが除去の対象となるが、被測定ガスの干渉吸収及びパージボックス中（セルの外）に残留された被測定不純物の吸収の影響がある場合、それを同時に除去することができない。従来のデュアルビーム測定法でノイズを除去するには主に二種類の方法が使われている。一つは、使用されている二つの光検出器に入射する光パワーを調整してパワーのバランスを取ってから光电変換を行い、更に差動増幅器によってノイズをキャンセルする。もう一つは光検出器の後、ロックイン増幅器の前にある電流／電圧変換プリアンプの増幅利得を調整することにより、二つチャンネルのプリアンプの出力をバランスさせてから差動増幅器を使用してノイズを除去する。これらの方法はいずれにしても時間領域の微小アナログ信号レベルでの調整であり、周波数領域のノイズを最大限に除去することができなくて、また装置の調整が難しいなどの欠点がある。

【0003】従来の分析装置の一例を図3に示す。従来の分析装置は、半導体レーザ1（光源）と、集光レンズ11とハーフミラー12とミラー13とを備え、該半導体レーザ1から出射した光を二つの光路に分岐する光分岐手段4と、分岐された光の一方を入射可能に配置されたサンプルセル2と、該サンプルセル2から出射した光の強度を測定する第1の検出器5と、分岐された他方の光を入射可能に配置された第2の検出器6と、第1の検出器5と第2の検出器6のそれぞれに接続された第1、第2のロックイン増幅器21、22と第1、第2のADコンバータ23、24、及び第1、第2のADコンバータ23、24からの信号を入力し、サンプルセル2中の被測定ガスの不純物濃度を計測および表示するコンピュータ25とを備えている。サンプルセル2には、半導体レーザ1の素子を駆動させるためのレーザ駆動部1aが接続されている。また、サンプルセル2には、被測定ガスを該セル内に導入しかつ排出するガス供給手段9が設けられている。

【0004】従来の分析装置によって測定した結果を図4～図7に例示する。図4と図5はそれぞれ、 $1.37\mu\text{m}$ 波長帯域において測定された NH_3 と H_2O 、 $1.38\mu\text{m}$ 波長帯域において測定された SiH_4 と H_2O の吸収スペクトルである。図4と図5から分かるように、被測定ガスである NH_3 、 SiH_4 中の微量不純物 H_2O を測定する場合には、 NH_3 あるいは SiH_4 の干渉吸収によって測定が邪魔されている。図6は NH_3 ガス中に H_2O を添加して測定したスペクトルであり、図7は図6の結果に基づいて作成した検量線である。 NH_3 干渉吸収の存在により、 H_2O 濃度の変化に対して測定された吸収スペクトルのピーク値が直線的に変化しないことが示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように従来の方法

では、被測定ガスの干渉吸収及びパージボックス中（セルの外）に残留された被測定不純物の吸収の影響がある場合、それを同時に除去することができない。結論として、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析するために被測定ガスの干渉吸収、光源からのノイズとパージボックス中（セルの外）に残留された被測定不純物の吸収の影響を同時に除去する必要がある。本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析するための方法と装置の提供を課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係る発明は、測定用レーザ光を第1のレーザ光と第2のレーザ光とに分岐し、第1のレーザ光を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れたサンプルセルを通しその光強度を測定する第1の光路と、第2のレーザ光を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れたキャンセル用セルを通しその光強度を測定する第2の光路とにそれぞれ入射し、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定するガス分析方法であって、前記第1の光路と第2の光路の光路長を同一にし、かつ前記サンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にしながら測定を行うことを特徴とするガス分析方法である。請求項2に係る発明は、前記第1の光路と第2の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセル用セルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることを特徴とする請求項1記載のガス分析方法である。請求項3に係る発明は、各測定波長毎に、前記第1の光路と第2の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の光路側の測定結果に、第1、第2の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことを特徴とする請求項1または2記載のガス分析方法である。請求項4に係る発明は、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載のガス分析方法である。

【0007】請求項5に係る発明は、測定用レーザ光源と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れたサンプルセルと、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れたキャンセル用セルと、該光源からのレーザ光を第1のレーザ光と第2のレーザ光とに分岐し、該第1のレーザ光を前記サンプルセルに入射するとともに、第2のレーザ光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段と、サンプルセルから出射した光の強度を測定する第1の検出器と、キャンセル用セルから出射した光の強度を測定する第2の検出器とを備え、光分岐手段のレーザ光分岐位置からサンプルセルを経て

第1の検出器までの第1の光路と、該レーザ光分岐位置からキャンセル用セルを経て第2の検出器までの第2の光路との光路長を同一とした光学系と、前記サンプルセル内に主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを供給するとともに、サンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にするガス均圧供給手段と、前記第1の検出器と第2の検出器から出力された測定結果を入力し、第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたガス分析装置である。請求項6に係る発明は、前記サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第1の検出器と第2の検出器の受光特性を同じとして構成したことを特徴とする請求項5記載のガス分析装置である。請求項7に係る発明は、前記処理手段が、各測定波長毎に、前記第1の検出器と第2の検出器からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器の測定結果に、第1、第2のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有していることを特徴とする請求項5または6記載のガス分析装置である。請求項8に係る発明は、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段を設けたことを特徴とする請求項5から7のいずれか1項記載のガス分析装置である。請求項9に係る発明は、前記第1の光路と第2の光路との光路長が同一になるように、第2の検出器またはキャンセル用セルと第2の検出器、或いは第1の検出器またはサンプルセルと第1の検出器の距離を移動可能としたことを特徴とする請求項5から8のいずれか1項記載のガス分析装置である。

【0008】本発明は、被測定ガスの入ったサンプルセルと、不純物を含まないキャンセル用ガスの入ったキャンセル用セルに、2分割したレーザ光をそれぞれ入射し、双方のセルからの出射光強度を測定し、サンプルセル側の結果からキャンセル用セル側の結果を差し引くことによって被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定する。従って、測定波長域に吸収を持つ主成分ガス中の微量不純物を測定する場合でも、主成分ガスの吸収に影響されずに不純物を正確に測定することが可能となる。本発明は、サンプルセル側の第1の光路と、キャンセル用セル側の第2の光路の光路長を同一にし、かつサンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にしながらかつ測定を行うことによって、双方の光路長の差によって生じる誤差と、双方のセル内の差圧により生じる誤差の両方を無くすることができ、極めて高精度の測定が可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係るガス分析装置の一形態を示す図である。このガス分析装置は、測定用

レーザ光源1と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスAを入れるサンプルセル2と、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスBを入れるキャンセル用セル3と、該光源1からのレーザ光Lを第1のレーザ光L1と第2のレーザ光L2とに分岐し、該第1のレーザ光L1をサンプルセル2に入射するとともに、第2のレーザ光L2を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段4と、サンプルセル2から出射した光の強度を測定する第1の検出器5と、キャンセル用セル3から出射した光の強度を測定する第2の検出器6とを備えた光学系7と；サンプルセル2内に被測定ガスAを供給するとともに、サンプルセル2内のガス圧と、キャンセル用セル3内のガス圧とを同一にするガス均圧供給手段8と；第1の検出器5と第2の検出器6から出力された測定結果を入力し、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引くことにより、被測定ガスA中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段10とを備えた構成になっている。

【0010】測定用レーザ光源1としては、周波数変調が可能な半導体レーザ光源が好適に使用される。レーザ駆動部1aは、半導体レーザの注入電流及び変調信号を供給し、レーザ素子の温度も制御する。測定するとき、レーザ素子温度をコントロールすることによって、レーザの発振波長を被測定不純物の吸収線波長の近くまで変化させてからレーザ素子の温度が一定になるように制御する。レーザの注入電流を変えることによって、半導体レーザの波長を一定の間隔で変化させて行き、吸収スペクトルを測定する。なお、測定用レーザ光源1および駆動部1aの構成は本例示に限定されることなく、発光ダイオードなどの光源を用いても良い。

【0011】本形態において、光学系7の分岐手段4は、測定用レーザ光源1から出射した周波数変調されたレーザ光Lをコリメートする集光レンズ11と、その光パワーの一部を透過し、他部を直交する方向に反射させ、透過光である第1のレーザ光L1と反射光である第2のレーザ光L2とに、光パワー比がほぼ1:1となるように二分するハーフミラー12と、ハーフミラー12を透過した第1のレーザ光L1を直交方向に反射させてサンプルセル2に入射させるミラー13とを備えている。なお、この分岐手段4は本例示に限定されることなく、近赤外光の透過率の良い導波路型光結合器や光ファイバ結合器（光カプラ）を用いた構成としても良い。

【0012】サンプルセル2と、キャンセル用セル3は、形状、材質、寸法が同じもの、すなわち同一の光学特性を有するセルを使用する。本例示では、長さ数10cm以上、内径20mm程度の中空円筒状をなしたセルを使用している。これらのセル2、3の両端に設けられた窓はプリズム角を持っている。第1、第2の検出器5、6は、レーザ光Lの出力光を高感度で検出可能な受光素子が使用され、双方で同じ受光特性を有するもの

が使用される。

【0013】光源1と、二つのセル2、3と、光分岐手段4と、二つの検出器5、6とからなる光学系7は、その内部を窒素ガスなどの測定波長域に大きな吸収を持たないガスで満たし、水分などの大気中の成分の浸入を防ぐパージ手段14に収容することが望ましい。具体的には、光学系7を密閉可能な外装体で包囲し、その外装体に窒素ガス等のパージガスボンベからのパージガスを供給するパージラインと、排気部とを備えたパージ手段などを用いて良い。このように光学系7をパージ手段14内に収容することにより、光学系7内でのセル2、3透過部分以外のレーザ光路上での余分な吸収（大気成分のうち水分やCO₂による吸収）を防ぐことができ、測定精度を高めることができる。

【0014】前記ガス均圧供給手段8は、図2に示すように、サンプルセル2内に被測定ガスAを導入するサンプルライン31と、キャンセル用セル3内にキャンセル用ガスBを供給するキャンセルライン32と、サンプルセル2とキャンセル用セル3からガスを排出するための排出ライン33、34と、これら排出ライン33、34の間に接続された差圧計35と、サンプルセル側の排出ライン37に設けられた圧力計36と、該排出ライン37とキャンセル側の排出ライン38の双方に設けられたコントロール弁39、40と、これらコントロール弁39、40の下流側に接続された排気ポンプ41と、サンプル側排気ライン33、37に設けた圧力計36の測定圧力が設定値になるようにコントロール弁39の開度を調整するための制御装置42と、差圧計35の測定圧力（差圧）がゼロになるように、キャンセル側のコントロール弁40の開度を調整する制御装置43とを備えて構成されている。このガス均圧供給手段8によれば、サンプルセル2とキャンセル用セル3の差圧を常時測定し、双方のセル2、3の差圧がゼロになるように、キャンセル側のコントロール弁40の開度を調整することによって、双方のセル2、3の差圧を常時等しくすることができる。

【0015】前記処理手段10は、第1の検出器5からの出力を増幅する第1のロックイン増幅器21と、第2の検出器6からの出力を増幅する第2のロックイン増幅器22と、第1のロックイン増幅器21からの出力信号をデジタル信号に変換する第1のADコンバータ23と、第2のロックイン増幅器22からの出力信号をデジタル信号に変換する第2のADコンバータ24と、これら第1、第2のADコンバータ23、24およびD/Aコンバータ26からの出力信号を入力し、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出すると共に、その算出結果を表示するコンピュータ25とを備えている。

【0016】この処理手段10は、各測定波長毎に、第

1の検出器5側と第2の検出器側からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器6側の測定結果に、第1、第2のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引いて、被測定ガスA中の不純物の吸収スペクトルを算出するようになっている。コンピュータ25による算出結果は、ディスプレイ画面上に映し出し、吸収スペクトルグラフのチャートとして記録し、記録媒体に保存可能になっている。

【0017】このガス分析装置において、光分岐手段4のレーザ光分岐位置、すなわちハーフミラー12からサンプルセル2を経て第1の検出器5までの第1の光路と、ハーフミラー12からキャンセル用セルを経て第2の検出器6までの第2の光路との光路長は、同一とされている。第1の光路長は、ハーフミラー12からミラー13までの光路aと、ミラー13からサンプルセル1の入射窓までの光路bと、サンプルセル2の出射窓から第1の検出器5までの光路cと、サンプルセル2の長さの合計であり、第2の光路長は、ハーフミラー12からキャンセル用セル3の入射窓までの光路dと、キャンセル用セル3の出射端から第2の検出器6までの光路eとキャンセル用セル3の長さの合計である。ここで、双方のセル長は同一であるから、双方のセル長を除く、第1の光路長（a+b+c）と第2の光路長（d+e）を比較すると、双方のセル2、3を相対位置とし、かつ第1、第2の検出器5、6を相対位置に配置すると、ハーフミラー12からミラー13までの光路aの分だけ第1の光路が長くなる。そこで、両方の光路長を等しくするために、例えば第2の光路における光路dと光路eの少なくとも一方の長さを、光路bと光路cに対して長目に設定し、両方の光路長を等しくすれば良い。

【0018】また、図1に示した装置では、サンプルセル2を含む第1の光路の長さ、キャンセル用セル3を含む第2の光路の長さが同一になるように、第2の検出器6をXYステージ18に取り付けてある。すなわち、第2の検出器6の位置を微調整可能な構造とすることで、キャンセル用セル3の出射端から第2の検出器6までの光路eを可変とすることで、サンプルセル2を含む第1の光路の長さ、キャンセル用セル3を含む第2の光路の長さが同一となるように微調整できるようになっている。さらに、コンピュータ25からの出力信号をD/Aコンバータ26を通してXYステージ18に接続し、第2の検出器6の位置をコンピュータ25で制御することが望ましい。

【0019】次に、本発明に係るガス分析方法の一形態について、前記のように構成されたガス分析装置を用いたガス分析を例として説明する。ここで、被測定ガスAとしては、典型的にはNH₃、SiH₄のように、測定すべき微量不純物、例えば水分（H₂O）の測定波長域に、干渉吸収が存在するNH₃、SiH₄などのガスを主

成分としたガスである。これらの被測定ガスは、従来法による分析では、 NH_3 あるいは SiH_4 の干渉吸収によって、 H_2O などの微量不純物の吸収スペクトルを正確に測定することが困難なガス種である。なお、被測定ガスAは、この例示に限らず窒素、酸素、アルゴン、半導体原料ガスなど他のものでも良い。

【0020】光源である半導体レーザー1から射出された周波数変調されたレーザー光Lは、集光レンズ11でコリメートされてから、ハーフミラー12によって第1のレーザー光L1と第2のレーザー光L2に、光パワー比がほぼ1:1に二分化される。第1のレーザー光L1は、ミラー13で反射された後、サンプルセル2に入射され、被測定ガスAの入ったセル2内を通過し、第1の検出器5に入る。第2のレーザー光L2は、不純物を含まない主成分ガス（被測定ガスAの主成分ガスのみ）であるキャンセル用ガスBの入ったキャンセル用セル3を通過した後、第2の光検出器6に入る。第1、第2の検出器5、6に入った光は、電気信号に変換されてから、それぞれロックイン増幅器21、22に入れる。

【0021】ロックイン増幅器21、22の参照信号は半導体レーザーの変調信号と同一であるか、またはその2倍波を使用する。ロックイン増幅器8、9の出力信号はそれぞれADコンバータ11、12によってデジタル信号に変換されてから、同時にパソコン13に入力して保存される。レーザー駆動部10は半導体レーザーの注入電流及び変調信号を供給し、レーザー素子の温度も制御する。また、測定される不純物成分が大気成分である場合には光学系をパージボックスに入れ、全てを窒素ガスでパージする。測定するときに、レーザー素子温度をコントロールすることにより、レーザーの発振波長を被測定不純物の吸収線中心波長の近くまで変化させてからレーザー素子の温度を一定になるように制御する。レーザーの注入電流を変えることによって、半導体レーザーの波長を一定の間隔で変化させて行き、吸収スペクトルを測定する。サンプルチャンネルとキャンセルチャンネルの測定データの取り込みをステップ毎に二つのADコンバータから同時に行う。サンプルセルとキャンセル用セルの圧力と流量を同一条件になるようにコントロールする。

【0022】このガス分析装置は、測定用レーザー光Lを第1のレーザー光L1と第2のレーザー光L2とに分岐し、第1のレーザー光L1を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスAが入れたサンプルセル2を通しその光強度を測定する第1の光路と、第2のレーザー光L2を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスBが入れたキャンセル用セル3を通しその光強度を測定する第2の光路とにそれぞれ入射し、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定する。すなわち、本発明方法では、サンプルセル2中の吸収（不純物ガスの吸収+主成分ガスの吸収）からキャン

セル用セル3中の吸収（主成分ガスの吸収）を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。

【0023】この方法において、第1の光路と第2の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセル用セルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることによって、各光路間のバックグラウンド吸収が等しくなり、サンプルセル2中の吸収とキャンセル用セル3中の吸収の差が不純物の吸収のみとなるので、不純物の検出感度を高めることができる。

【0024】この方法において、各測定波長毎に、前記第1の光路と第2の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の光路側の測定結果に、第1、第2の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物をも検出することができる。

【0025】また、この方法において、光学系7全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことにより、光源1から検出器5、6までの各光路を通るレーザー光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことができ、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。

【0026】さらに、この方法において、第1の光路と第2の光路の光路長を同一にして測定を行うことにより、光源1から検出器5、6までの各光路を通る第1、第2のレーザー光L1、L2が通過する雰囲気成分による僅かな減衰やレーザー光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。

【0027】また、本形態によるガス分析装置は、前述した通り、被測定ガスAを入れるサンプルセル2と不純物を含まないキャンセル用ガスBを入れるキャンセル用セル3を備えた光学系7、ガス供給手段8、及びサンプル側の第1の検出器5とキャンセル側の第2の検出器6から出力された測定結果を入力し、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引くことにより、被測定ガスA中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段10とを備えた構成なので、サンプルセル2中の吸収（不純物ガスの吸収+主成分ガスの吸収）からキャンセル用セル3中の吸収（主成分ガスの吸収）を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。

【0028】この装置において、サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第1の検出器5と第2の検出器6の受光特性を同じに構成したことによ

って、サンプル側とキャンセル側の各光路間のバックグラウンド減衰が等しくなり、サンプルセル2中の吸収とキャンセル用セル3中の吸収の差が不純物の吸収のみとなるので、不純物の検出感度を高めることができる。

【0029】また、この装置において、各測定波長毎に第1の検出器5と第2の検出器6からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器6側の測定結果に、第1、第2のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引いて、被測定ガスA中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有した処理手段10を用いたことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物を検出することができる。

【0030】また、この装置において、光学系7全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段14を設けたことによって、光源1から検出器5、6までの各光路を通るレーザ光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことができ、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。

【0031】さらに、この装置において、光分岐手段のレーザ光分岐位置からサンプルセルを経て第1の検出器までの第1の光路と、該レーザ光分岐位置からキャンセル用セルを経て第2の検出器までの第2の光路との光路長を同一にしたことによって、光源1から検出器5、6までの各光路を通る第1、第2のレーザ光L1、L2が通過する雰囲気成分による僅かな減衰やレーザ光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。また、第1の光路と第2の光路との光路長が同一になるように、第2の検出器またはキャンセル用セルと第2の検出器、或いは第1の検出器またはサンプルセルと第1の検出器の距離を移動可能としたので、温度変化や光学系の経時変化によって第1、第2の光路長に差が生じるのを防止でき、測定結果の信頼性を高めることができる。

【0032】また、この装置において、サンプルセル2とキャンセル用セル3内に、被測定ガスAとキャンセル用ガスBを導入するとともに、双方のセル内の圧力を等しくするガス均圧供給手段8を設けたことによって、被測定ガスの圧力変動が生じた場合にも正確に測定を行うことができる。

【0033】

【実施例】

(実施例1)：実施例1としてアンモニア中の微量水分測定を取り上げる。装置の構成は図1と同じである。光源である半導体レーザ1は、1.37 μ m帯のDFBレーザを使用する。レーザの注入電流に4kHzのsin波を加えて直接に周波数変調を掛ける。サンプルセル2とキャンセル用セル3はステンレス鋼製であり、光路長が90cmで、ブリースタ角の窓を持つ。測定する時

にサンプルセル2に不純物であるH₂Oを含んでいるN₂H₄ガスを流してセルの圧力を50Torr、流速を400sccmとそれぞれ一定になるように制御する。キャンセル用セル3には、不純物がない純NH₃が封入され、圧力が50Torrになっている。第1、第2の検出器5、6は、同一型番のGeフォトダイオードである。ロックイン増幅器21、22、ADコンバータ23、24も同様に双方のラインで同一型番のものを用いた。光のパワーを分配するためハーフミラー12を使用した。実際にサンプル側とキャンセル側に分配されたパワーの比が1:1.15であったので、キャンセル係数を1.2に指定した。図8から図10に、このガス分析装置によって測定したスペクトル及び検量線を示す。図8はそれぞれサンプルセル2側と、キャンセル用セル3側の測定結果及びNH₃の干渉吸収、パージボックス中の残留水分と光源からのノイズを演算によって除去した後の測定結果を示したものである。図9は同じ測定条件で水分濃度だけを変化させて測定したスペクトルである。図10は検量線であり、良い直線性を示した。

【0034】(実施例2)：図2に示すガス均圧供給手段8を設けてガス分析装置を作製した。被測定ガスAは、サンプルライン31からサンプルセル2内に導入され、圧力計36、コントロール弁39を介して排気ポンプ41によって排気される。圧力計36はサンプルセル2内の圧力を検出するためのもので、ここでは隔膜式絶対圧力計を用いた。本圧力計36のフルスケールは0~100Torrであり、その分解能は0.5Torrである。圧力計36で計測された圧力信号は制御装置42に送られ、制御装置42で設定した圧力の信号と比較される。その比較回路によって得られた信号は、フィードバック信号として、コントロール弁39の開度を制御する。コントロール弁39には、ピエゾ素子によってその開度を調整できる弁を用いた。一方、キャンセル用ガスBは流量調整された後、キャンセルライン32からキャンセル用セル3内に導入され、コントロール弁40を介して排気ポンプ41によって排気される。サンプルセル排気側とキャンセル用セル排気側に設けられた差圧計35は、サンプルセル2内の圧力とキャンセル用セル3内の圧力を等しくするためのもので、ここでは隔膜式差圧計を用いた。本圧力のフルスケールは0~100Torrであり、その分解能は0.01Torrである。差圧計35で計測された圧力信号は制御装置43に送られた後、圧力(差圧)がゼロとなるような信号としてコントロール弁40の開度を調節する。なお、キャンセル用ガスBは必ずしも通気する必要はなく、キャンセル用ガス導入部口に設けられた弁(図示せず)と差圧計35と排気ポンプ41の間に設けられた弁(図示せず)によって封入してもよい。サンプルセル2内の圧力制御性について実験を行った。図11にその結果を示す。サンプルガス流量を200cc/分と一定とした時、設定圧力を10から100

Torrまで10Torr刻みで変化させた時の実測圧力は、いずれの設定圧力でも±1Torr以内であった。また、設定圧力を50Torrとし、サンプルガス流量を100から500cc/分まで100cc/分刻みで変化させた時の実測圧力は何れの流量においても50Torr±2Torrであった(図12)。図12には、サンプルセルとキャンセル用セルの差圧制御性についての結果も合わせて示す。キャンセル用ガス流量を100cc/分で一定としたとき、差圧は0.01Torr以下であった。以上のように、このガス均圧供給手段を用いれば、サンプルセル2内の圧力を任意に、且つ精度よく制御することができ、また、サンプルセル圧力とキャンセル用セル圧力を常に等しく保持することが可能である。さらに、サンプルセル2およびキャンセル用セル3の差圧がないため、排気系を個別に設けなくとも、お互いのガスの逆流はない。したがって、排気ポンプは一つでよく、小型化が可能である。

【0035】(実施例3): 図1に示すガス分析装置を用い、光路長調整に関する実験を行った。サンプルセル2に水分を含むN₂ガスを流す。セルの圧力が50Torr、ガス流量が300cc/分である。キャンセル用セルに50Torrの純N₂を封入する。この場合に測定されたスペクトルを図13、図14に示した。図13は、サンプルセル中の水分濃度が0ppbのときに測定したものである。この幅が広い吸収線微分スペクトルはセル外部光路中に残留する水分によるものである。吸収線の中心波長においてベースラインが大きくマイナス方向へ凹んでいる。図14はサンプルセル中の水分濃度が28ppbのときに測定したスペクトルである。幅が広いベースライン信号の上に幅が狭い吸収信号が重なった。これはサンプルセル内の水分吸収によって発生したものである。このように、セル外部の光路中に残留された微量水分が光路長の調整がうまくいかない場合に、測定された吸収スペクトルの形が大きく変わる。これはレーザの波長を吸収線の中心に固定してガス濃度を測定するとき、特に問題になる。

【0036】上述した問題点を改善するために、セル外部光軸の影響が最小になるように、自動的な調整機構を設置した。具体的には、図1中の第2の検出器6を、XY軸方向で調節できる電動ステージ(XYステージ18)に固定してある。X軸は光軸方向で、Y軸はX軸と直交する水平方向の軸である。XYステージ18は2つのD/Aコンバータ26を介してパソコン25に接続され、XY両方向の移動を制御できるようになっている。制御に使用されているパラメータは中心波長(A点)における測定信号の値と、中心から外れたもう一点(B点)の間の信号差(A-B)を利用する。測定する時に調整の手順として、

- a. セル圧力の調整を行う
- b. ベースラインの調整に入る

Y軸の調整に対しては信号の変動が大きいので、まずY軸の調整を行う(荒調整)。A-Bの値が最小になるように繰り返して荒調整を行う。そして微調整としてX軸の調整を行う。調整する方法は同じである。

c. キャンセル係数の最適化

光軸の調整により2つの検出器に入る光パワーの比が変化するので、キャンセル係数の最適化が必要となる。測定データの11点移動平均を取って、平均化されたデータと測定データの差を求める、この差データの分散(あるいは標準偏差)を最小になるようにキャンセル係数を元の値マイナス0.5からプラス0.5まで、0.01のステップで最適化して行き、最適値を探す。図15に、光路長調整後の測定データを示す。また、図16はサンプル内の水分濃度が0ppbのとき、光路長を同じにした場合の差分スペクトルを示す。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば次の効果を奏し得る。本発明に係るガス分析方法は、測定用レーザ光を第1のレーザ光と第2のレーザ光とに分岐し、第1のレーザ光を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスが入れられたサンプルセルを通しその光強度を測定する第1の光路と、第2のレーザ光を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスが入れられたキャンセル用セルを通しその光強度を測定する第2の光路とにそれぞれ入射し、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定する。すなわち、本発明方法では、サンプルセル中の吸収(不純物ガスの吸収+主成分ガスの吸収)からキャンセル用セル中の吸収(主成分ガスの吸収)を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、NH₃、SiH₄のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。この方法において、第1の光路と第2の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセル用セルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることによって、各光路間のバックグラウンド吸収が等しくなり、サンプルセル中の吸収とキャンセル用セル中の吸収の差が不純物の吸収のみとなるので、不純物の検出感度を高めることができる。またこの方法において、各測定波長毎に、前記第1の光路と第2の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の光路側の測定結果に、第1、第2の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物をも検出することができる。また、この方法において、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことにより、光源から検出器までの各光路を通るレーザ光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことが

でき、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。さらに、この方法において、第1の光路と第2の光路の光路長を同一にして測定を行うことにより、光源から検出器までの各光路を通る第1、第2のレーザー光の、雰囲気成分による僅かな減衰やレーザー光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。

【0038】本発明に係るガス分析装置は、測定用レーザー光源と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れるサンプルセルと、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れるキャンセル用セルと、該光源からのレーザー光を第1のレーザー光と第2のレーザー光とに分岐し、該第1のレーザー光を前記サンプルセルに入射するとともに、第2のレーザー光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段と、サンプルセルから射出した光の強度を測定する第1の検出器と、キャンセル用セルから射出した光の強度を測定する第2の検出器とを備えた光学系と、前記サンプルセル内に主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを供給するガス供給手段と、前記第1の検出器と第2の検出器から出力された測定結果を入力し、第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたものである。サンプルセル中の吸収（不純物ガスの吸収+主成分ガスの吸収）からキャンセル用セル中の吸収（主成分ガスの吸収）を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。この装置において、光分岐手段のレーザー光分岐位置からサンプルセルを経て第1の検出器までの第1の光路と、該レーザー光分岐位置からキャンセル用セルを経て第2の検出器までの第2の光路との光路長を同一にしたことによって、光源1から検出器までの各光路を通る第1、第2のレーザー光の雰囲気成分による僅かな減衰やレーザー光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。また、第1の光路と第2の光路との光路長が同一になるように、第2の検出器またはキャンセル用セルと第2の検出器、或いは第1の検出器またはサンプルセルと第1の検出器の距離を移動可能にしたことによって、温度変化や光学系の経時変化によって第1、第2の光路長に差が生じるのを防止でき、測定結果の信頼性を高めることができる。この装置において、サンプルセルとキャンセル用セル内に、被測定ガスとキャンセル用ガスを導入するとともに、双方のセル内の圧力を等しくするガス均圧供給手段を設けたことによって、被測定ガスの圧力変動が生じた場合にも正確に測定を行うことができる。また、このガス分析装置において、サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第1の検出器

と第2の検出器の受光特性を同じに構成したことによって、サンプル側とキャンセル側の各光路間のバックグラウンド吸収が等しくなり、サンプルセル中の吸収とキャンセル用セル中の吸収の差が不純物の吸収のみとなり、不純物の検出感度を高めることができる。また、この装置において、各測定波長毎に第1の検出器と第2の検出器からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器側の測定結果に、第1、第2のレーザー光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有した処理手段を用いたことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物をも検出することができる。また、この装置において、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段を設けたことによって、光源から検出器までの各光路を通るレーザー光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことができ、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るガス分析装置の一形態を示す構成図。

【図2】 同じ装置に設けられたガス均圧供給手段を示す構成図。

【図3】 従来のガス分析装置を示す構成図。

【図4】 図3のガス分析装置で分析した NH_3 の吸収スペクトル。

【図5】 同じく SiH_4 及び H_2O の吸収スペクトル。

【図6】 NH_3 ガス中に H_2O を添加して測定したスペクトル。

【図7】 図6の結果に基づいて作成した検量線。

【図8】 本発明に係る図1の装置で分析した NH_3 と H_2O の吸収スペクトル。

【図9】 同じく NH_3 中の H_2O 量を変化させた吸収スペクトル。

【図10】 図9の結果に基づいて作成した検量線。

【図11】 本発明の実施例において、サンプルセル内の圧力変化を示すグラフ。

【図12】 同じくサンプルセル内の圧力定常化を示すグラフ。

【図13】 本発明の実験例において、サンプル中の水分濃度ゼロの時の光路上水分による吸収を示すスペクトル。

【図14】 同じくサンプル中の水分濃度を28ppbとした時のサンプル中水分と光路上水分による吸収スペクトル。

【図15】 光路長を同じに調整した時の測定スペクトル。

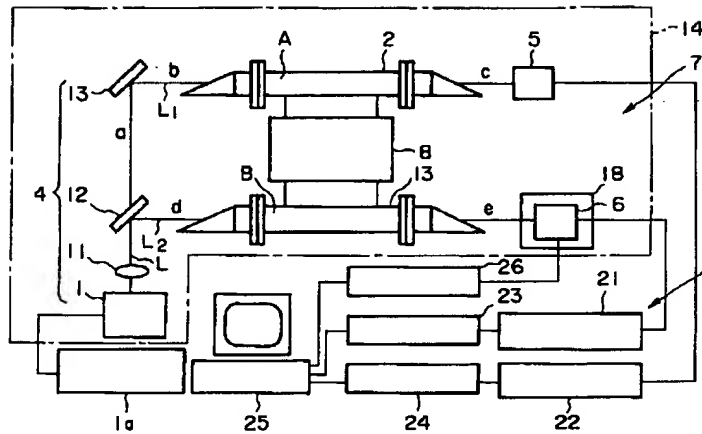
【図16】 同じく光路長を同じに調整し、サンプル中

水分がゼロのときの差分スペクトル。

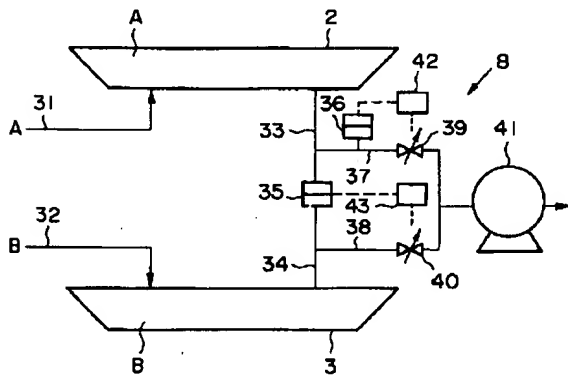
【符号の説明】

- | | | | |
|---|-----------|----|----------|
| 1 | 測定用レーザー光源 | 5 | 第1の検出器 |
| 2 | サンプルセル | 6 | 第2の検出器 |
| 3 | キャンセル用セル | 7 | 光学系 |
| 4 | 光分岐手段 | 8 | ガス均圧供給手段 |
| | | 10 | 処理手段 |

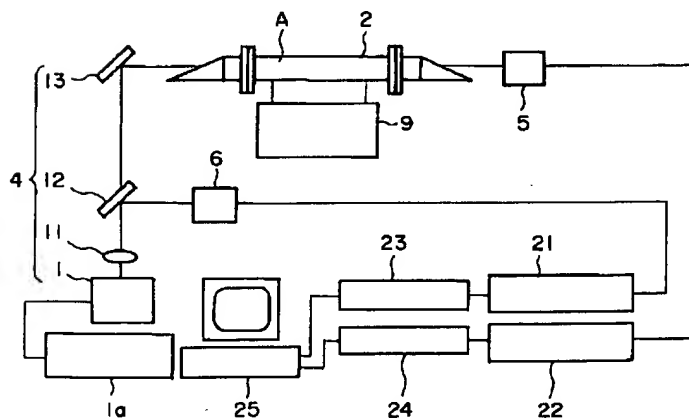
【図1】



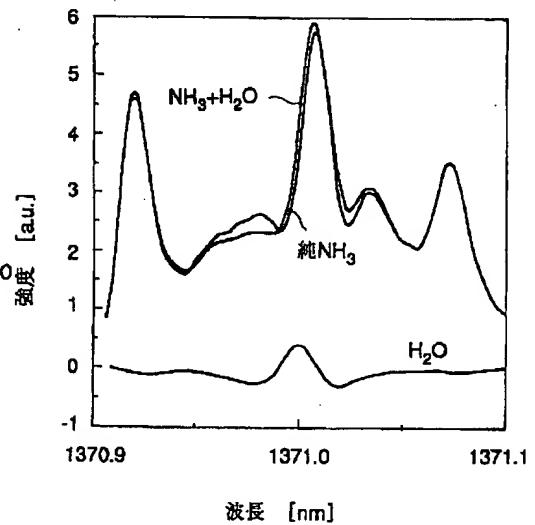
【図2】



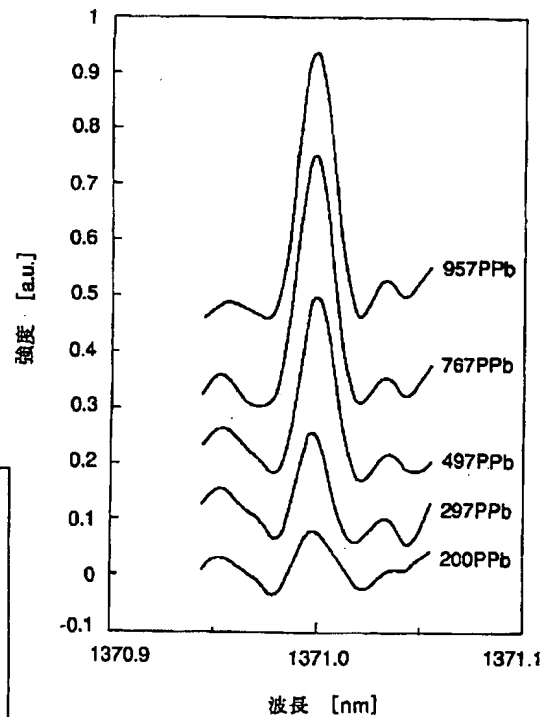
【図3】



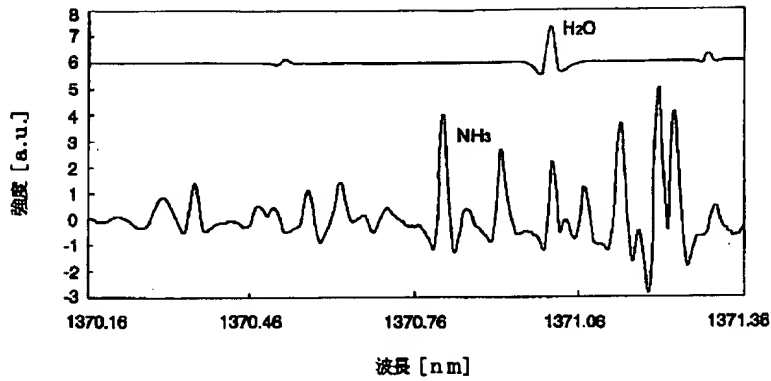
【図8】



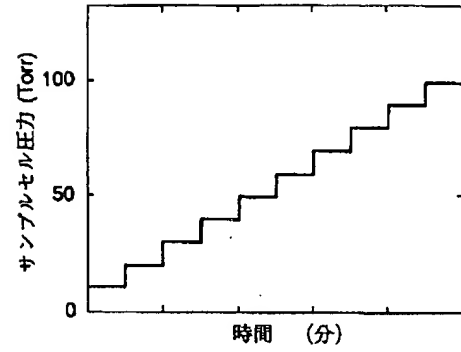
【図9】



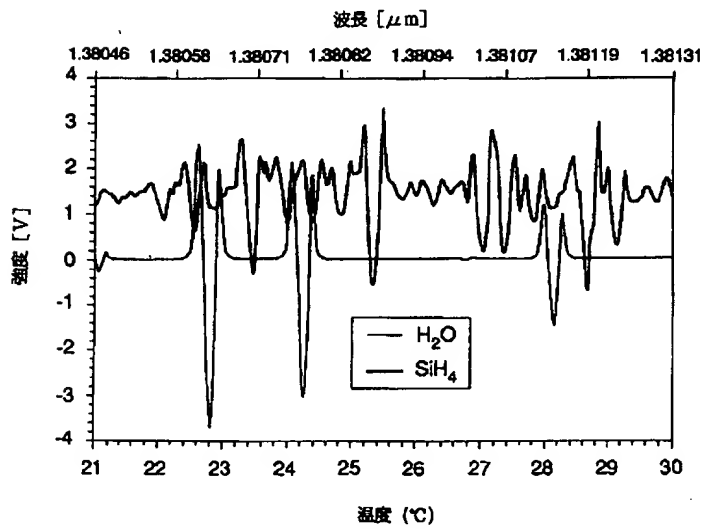
【図4】



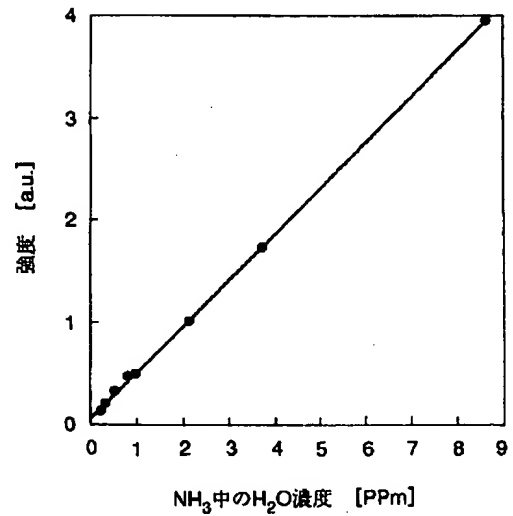
【図11】



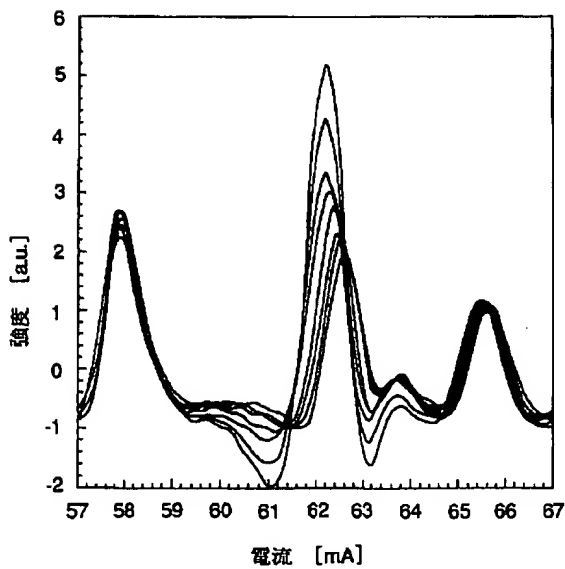
【図5】



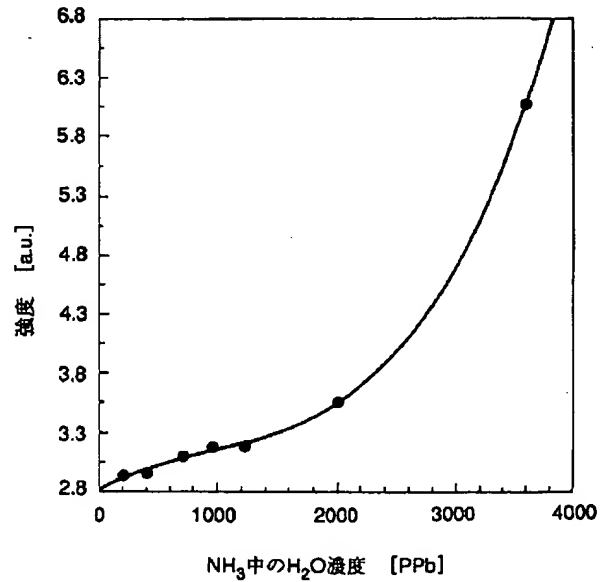
【図10】



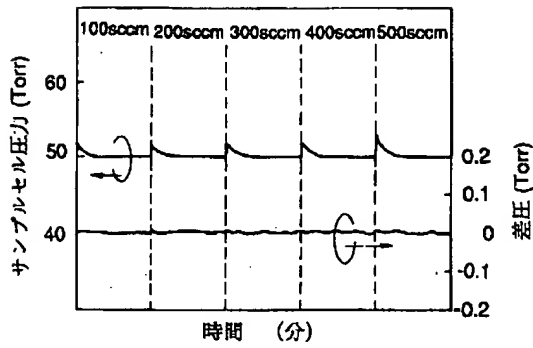
【図6】



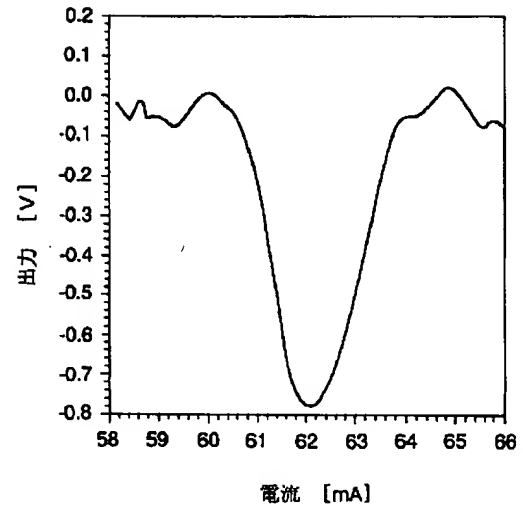
【図7】



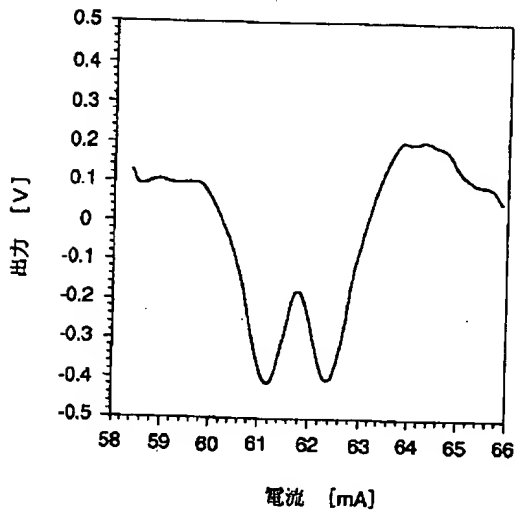
【図12】



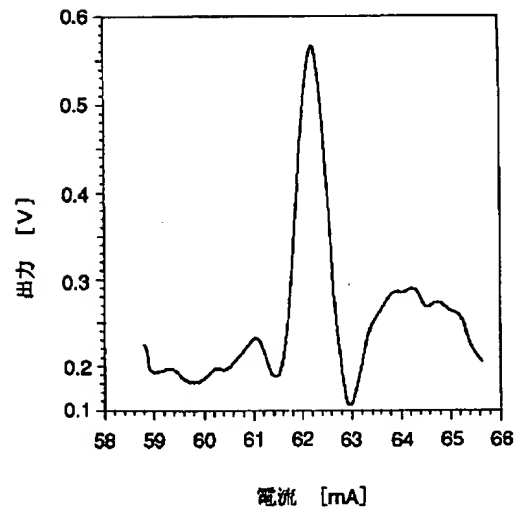
【図13】



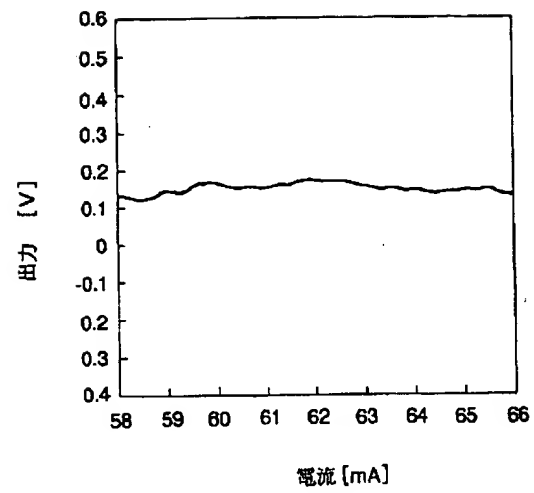
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 君島 哲也
東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸
素株式会社内